

26 a  
УДК 546.03.3—19'654'74'11

ВЕРВЕЦКИЙ В. П., ПИЛЬЧЕНКО В. А., КАШБАДОВ С. С.,  
СЕМЕНЕНКО К. П.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{LaNi}_5$ С ВОДОРОДОМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучено взаимодействие  $\text{LaNi}_5$  с водородом в интервале температур  $-60 \div -140^\circ \text{C}$ . Построены кинетические кривые зависимости степени превращения от времени при этих температурах. Обнаружено, что при температуре ниже  $-150^\circ \text{C}$  взаимодействие водорода с  $\text{LaNi}_5$  не протекает. Вычислено значение наблюдаемой энергии активации в интервале температур  $-125 \div -140^\circ \text{C}$ , которое составляет  $15,1 \text{ Дж/моль H}_2$ .

Одно из наиболее интересных направлений в химии гидридов и металлургических соединений (ИМС) связано с применением низких температур для изучения кинетики и особенностей взаимодействия водорода с металлической матрицей. Для многих ИМС скорость взаимодействия с водородом после предварительной активации при  $20-25^\circ \text{C}$  или более высоких температурах настолько велика, что получение корректных результатов, которые могли бы быть использованы для изучения механизма действия гидрирования, становится невозможным. Применение низких температур открывает также возможность решения и прикладных задач, связанных с созданием систем, аккумулирующих значительные количества водорода. Так, например, при взаимодействии в системе  $\text{TiCl}_3 - \text{H}_2$  при низких температурах образуются две гидридные фазы, инвариантное равновесие между которыми наблюдается при температурах ниже  $-70^\circ \text{C}$  при давлении водорода до 100 атм. Максимальная сорбционная емкость в условиях  $-3,6-3,7$  атомов водорода на формульную единицу ИМС [ $\text{LaNi}_5$  при повышении температуры от  $20$  до  $-50^\circ \text{C}$  увеличивает сорбционную способность от 5 до 7 атомов водорода на формульную единицу ИМС [3].

Исследованию взаимодействия  $\text{LaNi}_5$  с водородом посвящено большое количество работ, однако этот процесс при низких температурах до сих пор изучен недостаточно. В работе [4] было показано, что при  $-40^\circ \text{C}$  и давлении 10–50 атм  $\text{LaNi}_5$  поглощает около 8 атомов водорода на формульную единицу. Анализ изотерм десорбции в системе  $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$ , проведенных в более поздних работах, показывает, что при  $-78^\circ \text{C}$  и 10 атм отношение  $\text{H/LaNi}_5$  составляет примерно 7,5 [5]. Некоторые противоречия имеются и в результатах по определению «температурного порога» взаимодействия  $\text{LaNi}_5$  с водородом. Так, в работе [6] сообщается о том, что при  $-196^\circ \text{C}$  взаимодействие  $\text{LaNi}_5$  с водородом протекает со скоростью, сравнимой со скоростью гидрирования при комнатной температуре. В работе [7] было показано, что взаимодействие водорода с  $\text{LaNi}_5$  и некоторыми другими ИМС, содержащими РЗМ, прекращается при температурах ниже  $-133^\circ \text{C}$ . Дополнительного обсуждения требуют и результаты исследования кинетики гидрирования при низких температурах. По данным работ [8, 9], при температурах выше  $-78^\circ \text{C}$  лимитирующей стадией гидрирования  $\text{LaNi}_5$  является процесс массопереноса водорода в микротрещинах частиц образца, либо в порах между ними, а в работе [10] делается вывод о том, что лимитирующей стадией в диапазоне от 0 до  $90^\circ \text{C}$  служит процесс зародышеобразования новой ( $\beta$ -) гидридной фазы в  $\alpha$ -растворе водорода в  $\text{LaNi}_5$ . В отличие от этих данных в работе [7] в качестве лимитирующей

проходящей стадии при  $-93 \div -133^\circ \text{C}$  рассматривается процесс диффузии атомов водорода от поверхности в глубь частиц образца. В работе [11] указывается, что реакция взаимодействия активированного  $\text{LaNi}_5$  с водородом при комнатной температуре подчиняется уравнению реакции первого порядка, что может быть интерпретировано в предположении образования ядер новой гидридной фазы с равной вероятностью во всем объеме образца без дальнейшего их роста.

По литературным данным, энергия активации для реакции поглощения водорода  $\text{LaNi}_5$  равняется  $E_{\text{акт}} = 32$  кДж/моль  $\text{H}_2$  [10], в работе [12]

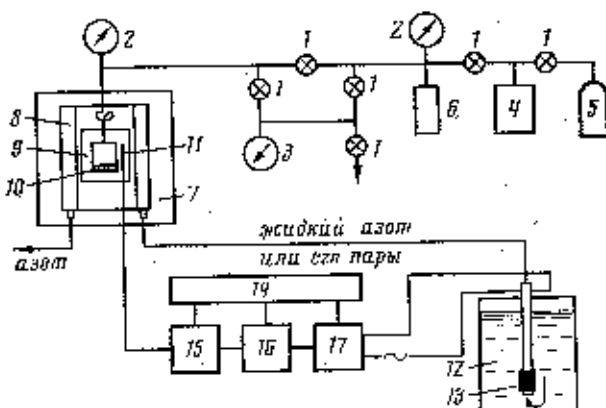


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования гидрирования ИМС при низких температурах. 1 — вентили; 2 — манометры; 3 — вакуумметр; 4 — емкость с  $\text{LaNi}_5$ ; 5 — баллон с водородом; 6 — буферный автоклав; 7 — теплоизоляция; 8 — термостат; 9 — рабочий автоклав; 10 — образец ИМС; 11 — платиновое термосопротивление; 12 — датчик с жидким азотом; 13 — нагревательный элемент; 14 — блок питания; 15 — измерительный мост; 16 — электронная схема; 17 — регулирующий элемент

приводится значение энергии активации, полученное методом термогравиметрии и равное  $E_{\text{акт}} = 13,4$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . Близкое к этому значение энергии активации реакции поглощения водорода —  $16,7$  кДж/моль  $\text{H}_2$  — получено в работе [13] в интервале температур  $-30 \div -78^\circ \text{C}$  и давлении  $50-750$  мм рт. ст.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование взаимодействия  $\text{LaNi}_5$  с водородом при низких температурах проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Образец  $\text{LaNi}_5$  помещали в термостатируемую ячейку 6, охлаждение которой проводилось либо жидким азотом, либо его парами по спиралевидному каналу со встречным потоком охлаждающего агента.

Электронная схема терморегулятора позволяет поддерживать постоянную температуру  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  при  $-40 \div -80$  и  $-130 \div -180^\circ \text{C}$  и  $\pm 2^\circ \text{C}$  при  $-40$  и  $-80 \div -130^\circ \text{C}$ . При определении сорбционных характеристик использовали формулу для расчета количества грамм-атомов водорода, содержащегося в объеме  $V$  при давлении  $P$  и температуре  $T$ , которая выглядит следующим образом:

$$n_{\text{H}} = \frac{2PV}{RT + B(T) \cdot P + C(T) \cdot P^2}$$

где  $B(T)$  и  $C(T)$  — переменные коэффициенты, зависящие от температуры, определяли по алгоритму, приведенному в работе [14].

Скорость взаимодействия  $\text{LaNi}_5$  с водородом определяли по изменению давления водорода в буферном автоклаве. Постоянное давление в рабочем автоклаве ( $1 \pm 0,1$  атм) поддерживали с помощью вентилей точкой регулирования. В исследованиях использовали водород, полученный десорбцией гидридной фазы на основе  $\text{LaNi}_5$ .

Для определения максимальной сорбционной емкости  $\text{LaNi}_5$  применяли следующую методику. Активированный образец гидрировался при комнатной температуре под давлением 70–80 атм до состава  $\text{LaNi}_5\text{H}_2$ , а затем автоклав с ним постепенно охлаждался до  $-165^\circ\text{C}$ . В интервале температур  $-70$ – $-165^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ\text{C}$  образец выдерживали в течение нескольких часов до установления равновесия.

По изменению давления, обусловленного снижением температуры в системе и дополнительным поглощением образцом водорода, определяли отношение  $\text{H}/\text{LaNi}_5$  при заданной температуре.

Как видно из рис. 2, отношение  $\text{H}/\text{LaNi}_5$  при 60–70 атм увеличивается от 7,5 при  $-78^\circ\text{C}$  до величины  $8,0 \pm 0,2$  при  $-150^\circ\text{C}$ .

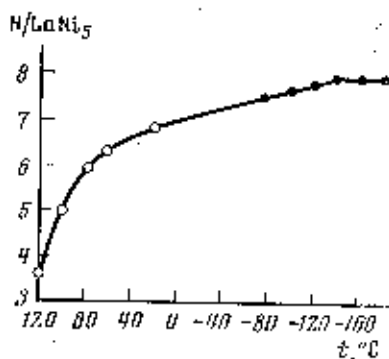


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины  $\text{H}/\text{LaNi}_5$  для давления водорода 70 атм от температуры

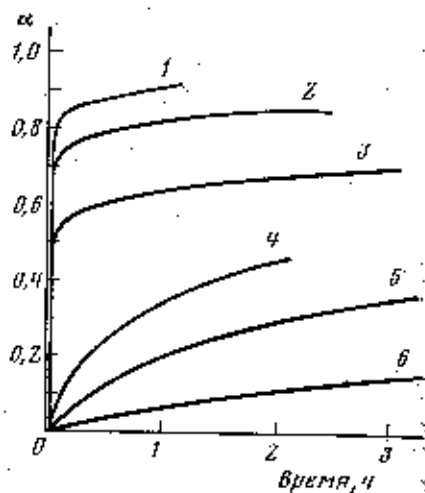


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени превращения  $\alpha$  от времени при давлении водорода  $P=1$  атм при различных температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 1 –  $-60$ ; 2 –  $-78$ ; 3 –  $-100$ ; 4 –  $-120$ ; 5 –  $-130$ ; 6 –  $-140$

По нашим данным, в отличие от результатов, полученных в работе [4] взаимодействие  $\text{LaNi}_5$  с водородом полностью прекращается лишь при температуре ниже  $-150^\circ\text{C}$ . Этот вывод может быть сделан на том основании, что при повышении температуры от  $-150$  до  $-165^\circ\text{C}$  изменение давления водорода в системе обусловлено только температурной зависимостью. Аналогичный эффект обнаружен и при гидрировании активированного  $\text{LaNi}_5$  под давлением 50–70 атм. Прекращение взаимодействия гидридной фазы  $\text{LaNi}_5$  с водородом при низких температурах может быть объяснено как особенностью физико-химического состояния системы (например подавление стадии диссоциации молекул водорода, сорбированного на металлической матрице), так и влиянием чистоты применяемых компонентов. Эксперимент показал, что кратковременный контакт с воздухом при низких температурах активированного  $\text{LaNi}_5$ , т. е. практически  $\alpha$ -фазы с очень малым содержанием водорода, приводит к сильному снижению его поверхности. Поглощение водорода при нагревании такого образца под давлением водорода 60–70 атм от  $-140^\circ\text{C}$  начинается лишь при температуре  $\geq -40^\circ\text{C}$ .

Равновесное давление водорода при  $-165^\circ\text{C}$ , вычисленное по формуле  $\lg P_{\text{равн.}} = 5,62 - 1570/T$ , приведенной в работе [4], составляет примерно  $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. По-видимому, экстраполяция зависимости  $P$  от  $T$ , установленной в интервале температур  $10$ – $120^\circ\text{C}$ , на область более низких температур правомочно, поскольку вакуумирование автоклава с гидридной фазой  $\text{LaNi}_5$  при  $10^{-2}$  мм рт. ст., охлажденное до  $-165^\circ\text{C}$  в течение четырех часов, показало, что десорбция водорода из твердой фазы в этих условиях не происходила.

Исследование кинетики взаимодействия  $\text{LaNi}_5$  с водородом проводили на образце, подвергнутом двадцати циклам «сорбция — десорбция» водорода при комнатной температуре. На рис. 3 приведена зависимость степени превращения от времени при различных температурах и постоянном давлении водорода 1 атм. Как видно из рис. 3, скорость взаимодействия активированного  $\text{LaNi}_5$  с водородом быстро убывает с понижением температуры. Это обстоятельство позволяет проводить кинетические исследования процесса на граммовых количествах образца, пренебрегая его саморазогревом за счет тепла реакции.

Полученные кинетические кривые зависимости степени превращения от времени не являются аффинными, т. е. не переходят друг в друга при изменении масштаба времени, в связи с чем энергия активации реакции не может быть вычислена из зависимости  $t_\alpha$  от  $1/T$ , где  $t_\alpha$  — время достижения степени превращения  $\alpha$  при температуре  $T$ ; поэтому для анализа кинетических данных было выбрано обобщенное топохимическое уравнение Ерофеева — Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n).$$

Расчет проводили для температур  $-125$ ,  $-130$ ,  $-140^\circ\text{C}$  и интервала степеней превращения  $\alpha = 0,05 - 0,45$ .

Оценка значения энергии активации реакции взаимодействия с водородом из зависимости  $\lg K (K = nk^{1/n})$  от обратной температуры показала, что наблюдаемая энергия активации при этих условиях составляет  $41 \text{ кДж/моль H}_2$ .

#### Литература

- Johnson J. R., Reilly J. J. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, N 11, p. 3103.  
Johnson J. R. *J. Less-Common Met.*, 1980, v. 73, p. 345.  
Shinar J., Shaltiel D., Davidov D., Grayevsky A. *J. Less-Common Met.*, 1978, v. 60, N 2, p. 209.  
Семенов К. Н., Малышев В. П., Петрова Л. А., Бурнашева В. В., Сарынин В. К. *Ж. неорганической химии*, 1977, т. 13, № 11, с. 2009.  
Tanaka S., Clewley J. D., Flanagan Ted B. *J. Catal.*, 1978, v. 51, N 1, p. 9.  
Oesterreicher H., Clinton J., Bittner H. *Mat. Res. Bull.*, 1976, v. 11, p. 1241.  
Gualtieri D. M., Wallace W. E. *J. Less-Common Met.*, 1978, v. 61, p. 261.  
Tanaka S., Clewley J. D., Flanagan Ted B. *J. Less-Common Met.*, 1977, v. 56, p. 137.  
Flanagan Ted B. *Proc. Int. Symp.*, Geilo, 1978, p. 135.  
Poser O. *J. Less-Common Met.*, 1976, v. 46, p. 91.  
Belkhir L., Joly E., Gerard N. *Hydrogen Energy Progr. Proc. 3-rd World Hydrogen Energy Conf.*, Tokyo, 1980, v. 4, p. 2145.  
Stander C. M., Horak R. M. *Thermochim. Acta*, 1979, v. 31, N 1, p. 47.  
Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шуриков В. В. *Ж. физ. химии*, 1980, т. 54, № 5, с. 1195.  
McCarty R. D., Hord J., Roder H. M. Selected properties of hydrogen (Engineering design data), U. S. Dep. Commer., Natl. Bur. Stand., Monograph 168, 1981, p. 4-23.

Новосибирский государственный университет  
М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
13.VI.1983